Zur

Kenntniss der Thiophengruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Richard Bonz
aus Böblingen bei Stuttgart.

Stuttgart.
Druck der J. B. Metzlerschen Buchdruckerei.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0099

Zur

Kenntniss der Thiophengruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Richard Bonz
aus Böblingen bei Stuttgart.

Stuttgart.
Druck der J. B. Metzlerschen Buchdruckerei
1886.

Seinen

hochgeehrten Lehrern

den

Herren Professoren

Dr. H. Goldschmidt in Zürich
Dr. C. Hell in Stuttgart
Dr. G. Lunge in Zürich
Dr. v. Marx in Stuttgart
Dr. V. Meyer in Göttingen

in Dankbarkeit und Hochachtung

gewidmet

vom Verfasser.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im Juni 1884 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Victor Meyer unternommen und nach dessen Uebersiedelung nach Göttingen unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Goldschmidt im Sommersemester 1885 zu Ende geführt.

Es sei mir hier gestattet, die so angenehme als tiefempfundene Pflicht zu erfüllen, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Victor Meyer sowie Herrn Professor Dr. H. Goldschmidt für das mir stets bewiesene Wohlwollen, sowie für den vielfachen Rath und die Unterstützung, welche dieselben mir während diesen Untersuchungen zu Theil werden liessen, meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank zu sagen.

Einleitung.

Herrn Professor Dr. Victor Meyer gelang es bekanntlich, im Winter 1882/83 [1]) aus gewöhnlichem Handelsbenzol ein dem Benzol in physikalischer wie chemischer Beziehung sehr ähnliches schwefelhaltiges Öl, das Thiophen $C_4 H_4 S$, zu isoliren.

Die Entdeckung und Isolirung des Thiophens liess in der Folge eine ganz neue Gruppe von Verbindungen — „die Thiophen-Gruppe" — entstehen und mein hochverehrter Lehrer Herr Professor V. Meyer hatte die ausserordentliche Freundlichkeit, auch mich in das Studium dieser so hochinteressanten Körperklasse einzuführen.

Nachstehender Bericht über meine in verschiedenster Richtung angestellten Untersuchungen zerfällt seinem Inhalte nach in folgende Theile:

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVI, 1465.

I. Über einige Derivate des Aethylthiophens.

II. Über eine neue Bildung der Thiophenbicarbonsäure aus Bibromthiophen.

III. Über die Bromirung der α- und β-Thiophensäure.

I.

Über einige Derivate des Aethylthiophens.

Die Homologen des Thiophens: Methylthiophen, Aethylthiophen etc. hat V. Meyer [1]) gemeinschaftlich mit H. Kreis analog der Fittig'schen Synthese der Alkylbenzole dargestellt; das Aethylthiophen $C_4 H_3 S C_2 H_5$ speziell ist von denselben durch Einwirkung von Monojodthiophen $C_4 H_3 S J$, auf Aethylbromid $C_2 H_5 Br$ und Natrium erhalten worden nach der Gleichung:

$$C_4 H_3 S J + Br C_2 H_5 + 2 Na = C_4 H_3 S C_2 H_5 + Na J + Na Br.$$

Um nun das Aethylthiophen näher zu charakterisiren, unternahm ich die Darstellung einiger Halogenderivate desselben, ferner gelang es mir, von demselben ein Nitroderivat zu erhalten.

Tribromaethylthiophen.
$C_4 Br_3 S C_2 H_5$.

Die Einwirkung des Broms auf das Aethylthiophen ist eine sehr heftige.

Um zu Tribromaethylthiophen zu gelangen, ist es

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, XVII, 1558.

desshalb vorteilhaft, einen Strom mit Bromdampf gesättigter Luft über dasselbe zu leiten, so lange, bis die Einwirkung schwächer wird.

Hierauf bringt man das entstandene Öl in ein Schälchen, setzt etwas Brom zu, verdampft den Überschuss desselben auf dem Wasserbade und wiederholt diese Operation, bis das Öl nach dem Erkalten zu einer lichtgelben krystallinischen Masse erstarrt Diese krystallisirt man aus heissem Alkohol um und erhält so weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 108°, welche in Äther und kaltem Alkohol ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem Alkohol löslich sind.

Bei der Analyse ergaben 0,140 *gr* Substanz 0,2265 *gr* Bromsilber, entsprechend 0,09638 *gr* Brom.

Gefunden.	Berechnet. für $C_4 Br_3 S. C_2 H_5$
Br 68.84.	68.77 pr. Ct.

Es ist interessant, dass bei dieser Behandlung nur die Kernwasserstoffe ersetzt werden, während das isomere Thioxen, in gleicher Weise bromirt, nach Messinger seinen gesammten Wasserstoff gegen Brom austauscht.

Bibromaethylthiophen.
$C_4 H Br_2 S. C_2 H_5$.

Die Darstellung geschah ähnlich derjenigen des Bibromthiophens $C_4 H_2 Br_2 S$.[1])

In ein Gemisch von 2 *gr* Aethylthiophen und des

[1]) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. XVI, 1469

doppelten Volumens Eisessig wurde allmählig aus einer mit einem Glashahn versehenen Bürette die theoretische Menge Brom einlaufen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, das sich abscheidende Öl von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und längere Zeit mit alkoholischem Kali behufs Zerstörung etwa entstandener Bromadditionsprodukte gekocht. Sodann wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Eindunsten der mit $CaCl_2$ getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein Öl, das der Destillation unterworfen bei 240^0-300^0 unter teilweiser Zersetzung übergieng. Das überdestillirte Öl schüttelte ich desshalb mit verdünnter Natronlauge, destillirte dasselbe mit Wasserdampf über und extrahirte das wässrige Destillat mit Äther. Das ätherische Extrakt lieferte nach Verdunstung des Äthers ein lichtgelbes Öl, das getrocknet und analysirt wurde.

Die Analyse ergab einen geringeren Bromgehalt, als dem Bibromaethylthiophen zukömmt. Es lag daher der Gedanke nahe, dass möglicherweise ein Gemenge von viel Bibromaethylthiophen mit wenig Aethylthiophen vorliegen könnte.

Demgemäss war zu erwarten, dass ein Wasserdampfstrom kurze Zeit über das Öl geleitet das leichter flüchtige Aethylthiophen zuerst mitreissen, reines Bibromaethylthiophen dagegen zurücklassen würde.

Die Richtigkeit dieser Erwägung bestätigte sich

bei der Ausführung des Versuches vollkommen, denn das auf solche Weise nochmals mit Wasserdampf behandelte und über Schwefelsäure getrocknete Öl erwies sich bei der Analyse als reines Bibromaethylthiophen.

0,07435 *gr* Substanz gaben 0,104 *gr* Bromsilber entsprechend 0,04425 *gr* Brom.

Gefunden.	Berechnet. für $C_4 H Br_2 S. C_2 H_5$
Br 59.52.	59.26 pr. Ct.

Das Öl besitzt einen eigenthümlichen Geruch und dunkelt am Lichte bald nach.

Bichloraethylthiophen.

$C_4 H Cl_2 S. C_2 H_5$.

Über 3 *gr* Aethylthiophen wurde unter steter Abkühlung ein Chlorstrom geleitet.

Schon nach einer Stunde hörte das Entweichen von Chlorwasserstoffgas auf, die Operation wurde jedoch noch 3 Stunden lang fortgesetzt. Das resultirende Öl reinigte ich genau so wie die analoge Bromverbindung. Die reine Substanz stellt eine blassgelbe Flüssigkeit vor, welche bei 235—237° (corr.) siedet, und wie Bibromaethylthiophen am Lichte rasch nachdunkelt. Die Analyse stimmte auf die Formel

$C_4 H Cl_2 S. C_2 H_5$.

0,211 *gr* Substanz lieferten 0,336 *gr* Chlorsilber entsprechend 0,08312 *gr* Chlor.

Gefunden.	Berechnet für $C_4 H Cl_2 S. C_2 H_5$.
Cl 39.39	39.23 pr. Ct.

Höher gechlorte Abkömmlinge des Aethylthiophens konnten in fassbaren Mengen nicht erhalten werden. Zwar schieden sich bei Wiederholung des Prozesses nach längerer Chlorirung aus dem über Schwefelsäure stehenden Öle einige gelbliche Krystallnädelchen ab, dieselben konnten jedoch bei einem weiteren Versuch nicht mehr erhalten werden, daher von einer näheren Untersuchung derselben Abstand genommen werden musste.

Monojodaethylthiophen.
$C_4 H_2 J S. C_2 H_5$.

Jod- und Aethylthiophen zusammengebracht, reagiren in kurzer Zeit sehr heftig aufeinander, ähnlich wie Jod- und Thiophen; hiebei tritt gänzliche Verharzung ein. Dies liess sich jedoch vermeiden, wenn dem Reaktionsgemisch nach dem Vorgange von V. Meyer, G. Dyson und H. Kreis [1]) Quecksilberoxyd zugesetzt wurde. Ich beabsichtigte, zuerst ein Bijodaethylthiophen herzustellen, und wählte dementsprechend die Verhältnisse von Jod- und Aethylthiophen (2 *gr* Aethylthiophen auf 10 *gr* Jod). Die Reaktion gieng fast ohne alle Wärmeentwicklung vor sich.

Die Reaktionsmasse wurde mit Petroläther ausgezogen, dieser verdunstet, und die zurückbleibende

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft XVII, 1558.

Flüssigkeit in der Weise durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, wie es bei der Darstellung des Bibromkörpers beschrieben ist. So wurde ein hellgelbes Öl gewonnen, das bei der Analyse als Monojodaethylthiophen $C_4 H_2 J S. C_2 H_5$ erkannt wurde.

0,1619 *gr* Substanz ergaben 0,1593 *gr* Jodsilber, entsprechend 0,0861 *gr* Jod.

Gefunden.	Berechnet für $C_4 H_2 J S. C_2 H_5$
J 53.17	53.36 pr. Ct.

Das erwartete Bijodaethylthiophen hatte sich also bei diesem Versuche nicht gebildet.

Binitroaethylthiophen.
$C_4 H(N O_2)_2 S. C_2 H_5$.

Das Aethylthiophen zu nitriren gelingt glatt, wenn man hiebei so operirt, wie es V. Meyer und O. Stadler [1]) angeben.

Durch 2 mit rother rauchender Salpetersäure gefüllte Fläschchen wird mittelst der Wasserstrahlluftpumpe ein mässig langsamer Luftstrom geleitet, der zuvor ein Gefäss mit Aethylthiophen passirt Zur Nitrirung von 2 *ccm* Aethylthiophen werden in jedes Fläschchen 4—5 *ccm* Salpetersäure gegeben. Nachdem nach Verlauf von mehreren Stunden der Luftstrom nahezu die ganze Quantität des Aethylthiophens aufgenommen hatte, wurde die Salpetersäure, welche ganz dunkel gefärbt war, in Wasser gegossen, wobei sich

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XVII, 2648.

eine geringe Menge eines braunen Öles abschied. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehreremal mit Wasser gewaschen, eingedunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das wässerige Destillat wurde mit Äther ausgezogen und lieferte nach Verdunstung des Äthers ein gelbliches Öl, welches selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht starr wurde.

Nach den vorgenommenen Analysen war es Binitroaethylthiophen. $C_4 H (N O_2)_2 S C_2 H_5$.

0,2414 *gr* Substanz gaben 30,7 *ccm* feuchten Stickstoff bei 720 *mm* Druck und 15° entsprechend 0,03402 *gr* Stickstoff.

0,1066 *gr* gaben 0,12015 *gr* $Ba S O_4$ entsprechend 0,0165 *gr* Schwefel.

Gefunden.	Berechnet für $C_4 (N O_2)_2 H. S. C_2 H_5$
N: 14.1.	13.86 pr. Ct.
S: 15.48.	15.84 „ „

Wie V. Meyer und O. Stadler gefunden haben, gibt eine alkoholische Lösung von Binitrothiophen auf Zusatz einer geringen Menge Alkali eine prachtvoll rothe Färbung.

Wird eine alkoholische Lösung von Binitroaethylthiophen in gleicher Weise behandelt, so färbt sich dieselbe intensiv blau. Beim Verdünnen mit Wasser oder bei längerem Stehen an der Luft oder endlich auf Zusatz einer grösseren Menge von Alkali geht die blaue Farbe in ein unscheinbares Roth über. Im letz-

teren Falle kann man dnrch vorsichtigen Säurezusatz die ursprüngliche Färbung wiederherstellen. Diese Farbenreaktion beruht nach V. Meyer und O. Stadler wahrscheinlich auf der Bildung eines Alkalisalzes. Das Öl bewirkt, auf die Haut gebracht, ebenso wie Binitrothiophen heftiges Jucken.

Versuche, das Binitroaethylthiophen zu reduziren, blieben erfolglos, ebenso konnte eine **Aethylthiophensulfosäure** nicht rein erhalten werden.

Mischt man 0,2 *ccm* Aethylthiophen mit 0,6 *ccm* concentrirter Schwefelsäure, und erwärmt das Gemisch ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erfolgt beim Eingiessen der braunen klaren Mischung in Wasser allerdings eine klare grünliche Lösung. Stellt man jedoch in üblicher Weise durch Sättigung dieser Lösung mit Bleicarbonat die Lösung des aethylthiophensulfosauren Bleies her, so trübt sich dieselbe beim Concentriren auf dem Wasserbade in kurzer Zeit ziemlich stark, ein Auskrystallisiren etwaigen aethylthiophensulfosauren Bleies findet aber nicht statt, und eingetrocknet ergibt die Lösung eine hellbraune schellackartige Masse, ohne jede krystallinische Struktur, welche nicht zur Hälfte mehr in Wasser löslich ist.

Analysen dieser Substanz ergaben stets wieder andere Zahlen, so dass eine Zersetzung des aethylthiophensulfosauren Bleies beim Concentriren seiner Lösung angenommen werden muss.

Die gleiche Beobachtung machte ich auch beim Versuch, das aethylthiophensulfosaure Baryum herzu-

stellen, ich stand daher von weiteren Versuchen, diese Aethylthiophensulfosäure zu charakterisiren ab, um so mehr, als bei der Darstellung des Aethylthiophens nur sehr geringe Ausbeuten erhalten werden, und demgemäss die Darstellung seiner Derivate sehr erschwert wird.

II.

Über eine neue Bildung der Thiophenbicarbonsäure aus Bibromthiophen nach der Synthese der Benzoësäure von Wurtz mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam.

Vor einiger Zeit hat Nahnsen[1]) gezeigt, dass die Synthese der β-Thiophensäure vom Schmelzpunkt 126° aus Monojodthiophen $C_4 H_3 J S$ Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam in glatter Weise vor sich geht. Ebenderselbe hat, ausgehend von dieser Thatsache, versucht, mittelst derselben Synthese bei Anwendung von Bijodthiophen[2]) $C_4 H_2 J_2 S$ zu einer Bicarbonsäure des Thiophens zu gelangen. Bei Ausführung seines Versuches hat sich ergeben, dass sich vorwiegend die Monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 126° bildet, neben sehr geringen Mengen einer andern Verbindung, die jedoch eben aus diesem Grunde näherer Charakterisirung entgieng.

In Verfolgung dieser Untersuchungen von Nahnsen war es nicht ohne Interesse, zu prüfen, welches Resultat

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft XVII, 2192.
[2]) » » » » » XVIII, 2304.

erzielt werden würde, wenn man statt mit Bijodthiophen mit Bibromthiophen $C_4 H_2 Br_2 S$ die Synthese ausführte. Nun lässt sich bekanntlich m-Bibrombenzol mittelst der Synthese von Wurtz in Isophtalsäure umwandeln [1]). V. Meyer schrieb aber dem Bibromthiophen eine Constitution zu, wonach es eine Paraverbindung sein sollte; ich habe desshalb auf seine Veranlassung zunächst das Verhalten des p-Bibrombenzols gegen Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam geprüft.

Mischt man gleiche Theile p-Bibrombenzol und Chlorkohlensäureester mit überschüssigem einprozentigem Natriumamalgam, und erhitzt die Mischung im Salzbade auf 110°, so erstarrt die Flüssigkeit über dem Quecksilber allmählig zu braunen Klumpen.

Nach 6 Stunden wurde der Prozess unterbrochen, das Quecksilber abgegossen und die Reaktionsmasse mehrmals mit Äther extrahirt, der Äther verdunstet und das zurückbleibende Öl durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde zum Rückstand Wasser gegeben, das sich abscheidende starre Bibrombenzol abfiltrirt und das Filtrat dann angesäuert. Es erfolgte alsbald ein gelblicher, pulveriger Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Hinterlaslassung harziger Massen wieder auflöste.

Die abfiltrirte Lösung schied nach dem Erkalten die gelöste Substanz wieder ab, welche aller Wahr-

---

[1]) Wurster, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. VI, 1486.

scheinlichkeit nach Terephtalsäure sein musste, denn andere, etwa entstandene Reaktionsprodukte, wie p-Brombenzoësäure oder Benzoësäure hätten, bei dem grossen Überschuss an Wasser, mit dem operirt wurde, gelöst bleiben müssen. In der That erwies sich der Niederschlag als solche.

Denn als seine alkoholische Lösung mit Thierkohle behandelt worden war, schied er sich beim Einengen der Lösung im Vacuum bald als pulverige, weisse Masse ab, und diese zeigte ausgepresst und getrocknet die Eigenschaften der Terephtalsäure. Sie war von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit, sublimirte bei ca. 300° ohne zu schmelzen, war fast unlöslich in Äther und kaltem Alkohol, leichter in heissem, und charakterisirte sich dadurch als Säure, dass sie sich in Alkalien leicht löste und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt werden konnte. Eine qualitative Prüfung bewies, dass die Verbindung bromfrei war.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Terephtalsäure ausgeschieden hatte, wurde alkalisch gemacht, concentrirt und angesäuert. Es erfolgte ein Niederschlag, welcher jedoch weder p-Brombenzoësäure, noch Benzoësäure war, sondern welcher sich, nachdem er in Ammoncarbonat gelöst, mit Thierkohle gereinigt, wieder mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt worden war, ebenfalls als Terephtalsäure erwies, denn seine Eigenschaften waren diejenigen, welche oben die Terephtalsäure als solche charakterisirten.

Die qualitative Prüfung auf Brom ergab nur Spuren, es bildet sich also bei diesem Prozesse, wie es scheint, keine p-Brombenzoësäure, während Wurster (l. c.) bei der Umwandlung von m-Bibrombenzol inIsophtalsäure zugleich auch m-Brombenzoësäure nachwies.

Nachdem dieses Resultat erzielt worden war, wiederholte ich den Prozess mit Bibromthiophen. Bibromthiophen wurde mit einem grossen Überschuss von Chlorkohlensäureester und frisch bereitetem anderthalbprozentigem Natriumamalgam 10 Stunden lang erhitzt und dann die Verseifung in oben beschriebener Weise ausgeführt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der alkalische Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und längere Zeit mit Wasserdampf behandelt.

Das wässerige Destillat machte ich, um übergegangenes Bibromthiophen zu entfernen, alkalisch und schüttelte es mit Äther aus. Sodann säuerte ich wieder an und extrahirte von neuem mit Äther. Aus dem ätherischen Auszug wurde eine gelbliche Krystallmasse gewonnen, die in üblicher Weise gereinigt, schöne weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 121° ergab. Nach dem Sublimiren stieg der Schmelzpunkt derselben auf 123°.

Der Körper war offenbar β-Thiophensäure, was auch dadurch bestätigt wurde, dass er bromirt sofort in eine Bibromthiophensäure vom Schmelzpunkt 220° übergieng (siehe die folgende Abhandlung). Zur näheren Charakterisirung des Bibromproduktes stellte ich

das Silbersalz desselben dar, dessen Analyse auf die Formel $C_4 H Br_2 S C O O Ag$ stimmte.

0,1129 *gr* Substanz gaben 0,0545 *gr* Bromsilber, entsprechend 0,031308 Silber.

Gefunden.	Berechnet.
Ag 27,73.	27,48 pr. Ct.

Dass der Körper wirklich β-Thiophensäure war, bestätigte sich noch im weiteren Verlauf der Untersuchung.

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Lösung wurde concentrirt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach Verdunstung des Äthers blieb ziemlich wenig einer braunen Masse zurück. Diese wurde in Ammoncarbonat gelöst und mit Thierkohle behandelt. Nach dem Ansäuern, Ausäthern der sauern Flüssigkeit und Verdunsten des Äthers wurde eine schwachgelbe Substanz gewonnen, die auf ihren Schmelzpunkt geprüft bei 125° sinterte und bei ca. 180° schmolz. Sie erwies sich bromfrei, es war also anzunehmen, dass ein Gemenge von Thiophenmono- und bicarbonsäure vorlag. Um diese von einander zu trennen, behandelte ich das Gemenge mehrere Stunden lang mit Wasserdampf, doch war die dem Destillationsrückstand mit Äther entzogene Substanz, wie eine neuerdings angestellte Schmelzpunktbestimmung ergab, noch immer nicht frei von Thiophenmonocarbonsäure. Es gelang mir endlich, diese zu entfernen, als ich das Gemenge 1—1 $^1/_2$ Stunden lang in einer Éprouvette im Schwefelsäurebade auf 150—

160° erhitzte; alsbald sublimirte Thiophenmonocarbonsäure in langen Nadeln, die nahezu den richtigen Schmelzpunkt der β-Thiophensäure, nämlich 125,5° besassen.

Ehe ich die Operation unterbrach, leitete ich einen Luftstrom zur vollständigen Entfernung aller Thiophenmonocarbonsäure durch die Eprouvette und reinigte sodann den dunkelgefärbten Sublimationsrückstand in üblicher Weise durch Lösen in Ammoncarbonat und Behandeln mit Thierkohle.

So wurde ein fast weisses Pulver gewonnen, das bis 295° erhitzt, noch nicht schmolz. Im Schmelzröhrchen in der Flamme erhitzt, konnte jedoch Schmelzung des Pulvers beobachtet werden.

Der Körper, der seinem ganzen Verhalten nach eine Säure war, wurde in das Silbersalz übergeführt. Die Analyse stimmte angenähert auf thiophenbicarbonsaures Silber, $C_4 H_2 S (C O O Ag)_2$.

0,0946 *gr* der Substanz lieferten 0,0694 *gr* Chlorsilber, entsprechend 0,05223 *gr* Silber.

Gefunden.	Berechnet.
Ag 55.21	55.96 pr. Ct.

Die entstandene Verbindung war also eine Thiophenbicarbonsäure. Von dem Vorhandensein von Schwefel habe ich mich durch eine qualitative Prüfung überzeugt.

Diese Thiophenbicarbonsäure schien ihrem ganzen Verhalten nach identisch zu sein mit der im hiesigen Laboratorium von Herrn Jäkel aus Thiophendisulfosäure und der von Herrn Messinger aus Thioxen er-

haltenen Bicarbonsäure [1]). Um mich von dieser Identität noch sicherer zu überzeugen, verwandelte ich meine Säure in den Bimethylester. Zu dem Zweck erwärmte ich das Silbersalz mit Jodmethyl und Äther. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und dann eingedunstet. Es hinterblieben farblose Nadeln; diese wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt wurde der Körper in glänzenden Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 145.5° gefunden wurde, der gleichen Temperatur also, bei der der Bimethylester der Thiophenbicarbonsäure von Jäkel und von Messinger schmilzt. Die Identität meines Bimethylesters mit den Präparaten der genannten Herren wurde endlich noch durch eine Vergleichung unter dem Polarisationsmikroskop bestätigt, die Herr Professor Dr. Treadwell vorzunehmen die Freundlichkeit hatte.

Eine Analyse des Esters konnte ich wegen Mangels an Substanz leider nicht ausführen. Übrigens bewies das Eintreten der Indopheninreaktion [2]) beim Erhitzen des Esters mit Isatin und Schwefelsäure, dass wirklich ein Thiophenderivat vorlag.

Das Bibromthiophen liefert also, mit Chlorkohlen-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 567, 1639.

[2]) Die Indopheninreaktion, von V. Meyer als dem Thiophen eigenthümlich nachgewiesen, beruht darauf, dass Thiophen mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure unter Wasseraustritt Indophenin bildet, welches eine prachtvolle Violettfärbung der Lösung bewirkt. Die Gleichung für diesen Prozess (vergl. V. Meyer Berichte XVI, 1478) ist folgende:

$$C_8 H_5 N O_2 + C_4 H_4 S = C_{12} H_7 N O S + H_2 O.$$

säureäther und Natriumamalgam behandelt, β-Thiophensäure und Thiophenbicarbonsäure im Sinne folgender Gleichung:

$$C_4 H_2 S Br_2 + 2 Cl(C O O C_2 H_5) + 4 Na$$
$$= C_4 H_2 S (C O O C_2 H_5)_2 + 2 Na Cl + 2 Na Br.$$

Schliesslich noch eine Bemerkung:

Der Methylester der Thiophenmonocarbonsäure ist flüssig, der Bimethylester der Bicarbonsäure ist starr. Es liegt also der Gedanke nahe, die beiden Säuren durch Herstellung ihrer betreffenden Methylester von einander zu trennen.

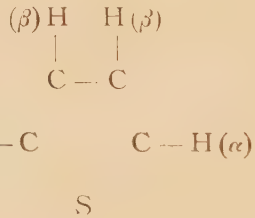
Bei der Ausführung des Versuchs glaubte ich, die Erhitzung des Gemenges der Säuren im Schwefelsäurebad umgehen zu dürfen, da bei dieser Operation immer eine gewisse Menge der Bicarbonsäure zerstört wird. Demgemäss stellte ich aus dem Gemenge der beiden Säuren das Gemenge ihrer Silbersalze dar und wandelte solches mittelst Jodmethyl in das Gemenge des Thiophenmonocarbonsäuremethylesters und Thiophenbicarbonsäurebimethylesters um. Allein in demselben war ersterer noch derart störend vorhanden, dass der Bimethylester nur in sehr geringer Menge auskrystallisirte; daher ich auf diesem Wege ebenfalls nicht zu einer für eine Analyse genügenden Menge Thiophenbicarbonsäurebimethylesters gelangte.

Die äusserst geringe Ausbeute bei der Ausführung dieser Synthese erschwert eben die vollständige Isolirung und Reindarstellung der Thiophenbicarbonsäure in sehr erheblichem Grade.

III.

Über die Bromirung der α- und der β-Thiophensäure.

Den seitherigen Untersuchungen über Thiophen lag die von V. Meyer aufgestellte Constitution desselben



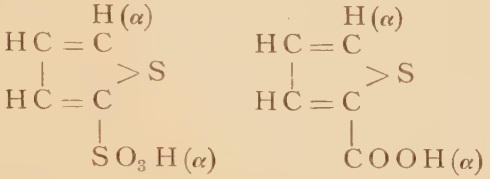
zu Grunde.

Nach derselben sind 2 isomere Thiophenmonocarbonsäuren (Thiophensäuren) möglich, in der That sind auch zwei solche Verbindungen dargestellt worden.

Die eine erhielten V. Meyer und H. Kreis[1]) nach der Methode von Merz durch Destillation von thiophensulfosaurem Natrium mit Blutlaugensalz und Verseifen des Nitrils.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft XVI, 2174.

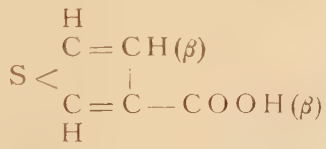
V. Meyer[1]) bezeichnete dieselbe seinen Erwägungen zufolge vorläufig als α-Thiophensäure



Eine anscheinend von dieser verschiedene Thiophensäure wurde von Nahnsen[2]) aus Monojodthiophen, Chlorkohlensäurecester und Natriumamalgam, sowie von A. Peter[3]) durch Oxydation von Acetothiënon

$$C_4 H_3 S . C O . C H_3$$

dargestellt. Sie wurde von V. Meyer als die β-Thiophensäure bezeichnet



Die α-Thiophensäure besitzt den Schmelzpunkt 118°, die β-Thiophensäure denjenigen von 126—126,5°.

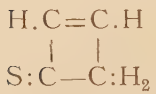
Nun hat aber Volhardt und Erdmann[4]) durch Destillation von Brenzweinsäure mit Schwefelphosphor ein Methylthiophen erhalten, das oxydirt eine Thiophensäure liefert, die mit keiner der beiden oben beschriebenen identisch ist[5]). Diese neue Säure, welche

1) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVII, 1563.
2) » » » » » XVII, 2192.
3) » » » » » XVII, 2645.
4) » » » » » XVIII, 454.
5) » » » » » XVIII, 1770.

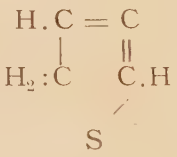
nach ihrer Entstehung die Carboxylgruppe in der β-Stellung haben muss, besitzt den Schmelzpunkt 136°. Danach existirten also drei verschiedene Monosubstitutionsprodukte des Thiophens, was mit der bisher angenommenen Constitution des Thiophens nicht in Einklang zu bringen ist.

V. Meyer hat daher für das Thiophen neue Formeln vorgeschlagen, die das Auftreten von drei Monosubstitutionsprodukten erklären [1]).

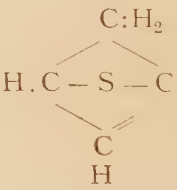
I.



II.



III.



Indessen kann man wohl gegenwärtig noch nicht mit Bestimmtheit sagen, ob wirklich alle drei Thiophensäuren existiren. Die Untersuchung der Bromsubstitutionsprodukte der α- und der β-Thiophensäure, sowie Untersuchungen von V. Meyer und Gattermann, auf die später noch hingewiesen werden wird, scheinen es vielmehr wahrscheinlich zu machen, dass die Säuren vom Schmelzpunkte 118° und 126,5° chemisch identisch sind.

Vor einiger Zeit hat A. Peter [2]) Versuche veröffentlicht, die angestellt waren, um eine genauere Un-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVIII, 1326.
[2]) » » » » » XVIII, 542.

terscheidung der α-Thiophensäure vom Schmelzpunkt 118° und der β-Thiophensäure vom Schmelzpunkt 126,5° zu ermöglichen. Unter anderen Derivaten der α-Thiophensäure beschrieb er auch die Bibrom-α-thiophensäure, $C_4 H Br_2 S.COOH$. Dieselbe stellt nach seiner Angabe aus Alkohol krystallisirt blendend weisse, kurze Nädelchen vom Schmelzpunkt 209—211° vor.

Das Bibromsubstitutionsprodukt der β-Thiophensäure hatte ich schon früher erhalten. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 220—222°.

Ich habe nun die beiden Bibromthiophensäuren und ihre Derivate einem eingehenderen Studium unterzogen und dabei die auffallende Beobachtung gemacht, dass sowohl die beiden Säuren selbst, als auch ihre analogen Derivate eine so grosse Ähnlichkeit miteinander zeigen, dass ich nicht mit Sicherheit behaupten kann, dass hier zwei verschiedene Verbindungen vorliegen. Die Möglichkeit ist zwar nicht ganz ausgeschlossen, dass die α- und β-Derivate in ihren Eigenschaften so wenig differiren, dass die gewöhnlichen Kriterien für die Indentität oder Nichtidentität zweier Isomerer, also Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt uns im Stiche lassen. Andererseits aber ist es nicht unmöglich, dass bei der Bromirung der einen Säure eine Umlagerung stattfindet, so dass ein und dasselbe Bibromprodukt aus den beiden Thiophensäuren entsteht; endlich ist es denkbar, dass die beiden Thiophensäuren, obwohl physikalisch verschieden, doch chemisch identisch sind. Ich be-

gnüge mich heute, die analogen Verbindungen der α- und β-Reihe vergleichend zu beschreiben.

Bibrom-β-thiophensäure
$C_4 H Br_2 S.COOH.$

Die zu meinen Versuchen nothwendige β-Thiophensäure habe ich nach der Methode von A. Peter [1]) durch Oxydation von Acetothiënon, $C_4 H_3 S.CO.CH_3$ dargestellt. Die Säure, welche den richtigen Schmelzpunkt besass, wurde mit Brom übergossen, einige Zeit stehen gelassen, bis das überschüssige Brom sich verflüchtigt hatte, wieder mit Brom versetzt und in dieser Weise noch zweimal behandelt. Es hinterblieb eine bräunliche Masse. Diese wurde in kohlensaurem Ammon gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und angesäuert. Es fiel ein schneeweisser, pulveriger Niederschlag aus, der aus dem Bibromprodukte bestand. Unveränderte β-Thiophensäure war ihm nicht beigemengt, wovon ich mich dadurch überzeugte, dass ich den Niederschlag mit Wasserdampf behandelte und das wässerige Destillat mit Äther auszog. Aus der ätherischen Lösung wurde eine Substanz vom Schmelzpunkt 220^0 erhalten, es war also nur etwas von dem gebromten Körper übergegangen, aber keine Thiophensäure, die bei ihrer grossen Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen sich im Destillate hätte vorfinden müssen.

Zur Analyse wurde der weisse Körper aus Alko-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft XVII. 2645.

hol umkrystallisirt. So gereinigt stellt er sternförmig gruppirte, weisse Nadeln vor, die bei 222° schmelzen. Vorsichtig erhitzt, lässt sich die Verbindung sublimiren. Das Sublimat zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 222°. Aus der Analyse ging hervor, dass sich eine Bibrom-thiophensäure gebildet hatte.

0,1785 *gr* Substanz gaben 0,2355 *gr* Bromsilber, entsprechend 0,1002 *gr* Brom.

Gefunden.	Berechnet.
Br: 56.14	55.94 pr. Ct.

Die Bibrom-β-thiophensäure ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem schwer löslich. In Alkohol und Äther löst sie sich leicht. Mit Wasserdämpfen ist sie ziemlich schwer flüchtig.

Die Lösung ihres Ammonsalzes gibt mit Metallsalzlösungen folgende Fällungen:

Mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird.

Mit Bleizucker eine weisse voluminöse Fällung.

Mit Mercuronitrat eine ähnliche.

Mit Zinnchlorür desgleichen.

Mit Eisenchlorid einen gelben, voluminösen Niederschlag.

Mit Kupfersulfat eine grünlich-weisse Fällung.

Beim Erhitzen tritt Kupferoxydulausscheidung ein. Lösungen von Eisenchlorür, Quecksilberchlorid, Baryum-Calciumchlorid und Magnesiumsulfat bewirken keine Fällungen.

Die Bibrom-β-Thiophensäure unterscheidet sich

also in ihrem Verhalten gegen Metallsalze nur dadurch von der β-Thiophensäure, dass letztere mit Kupfersalzlösungen keinen Niederschlag gibt.

Die Bibrom-β-Thiophensäure gibt mit Isatin und Schwefelsäure erwärmt, nicht wie die meisten Thiophenderivate eine Blaufärbung, sondern ein schmutziges Grün, das rasch in Braun übergeht.

Bibrom-α-thiophensäure,
$C_4HBr_2S.COOH$.

Zur Darstellung derselben verwandte ich eine α-Thiophensäure, die von mir nach der Methode von V. Meyer und H. Kreis [1]) aus dem thiophensulfosauren Blei bereitet war. Sie zeigte den Schmelzpunkt 118°.

Die Bromirung wurde nach den Angaben von A. Peter (l. c.) vorgenommen. Zu der von letzterem gegebenen Beschreibung wäre nur noch hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt (211°) durch mehrfaches Umkrystallisiren sich etwas erhöht. Ich fand ihn bei 212—213°.

Eine bedeutendere Erhöhung des Schmelzpunktes wird aber erzielt, wenn man die Bibrom-α-thiophensäure auf die weiter unten angegebene Weise in das Amid $C_4HBr_2S.CONH_2$ oder in den Methylester $C_4HBr_2S.COOCH_3$ überführt und diese Verbindungen verseift. Die so erhaltene Säure zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 220—22°, also den gleichen Schmelz-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. XVI, 2174.

punkt wie die β-Verbindung. Zu dieser Gleichheit der Schmelzpunkte der beiden Säuren kommt noch, dass ihr Aussehen ein sehr ähnliches ist. Die Bibrom-α-thiophensäure krystallisirt aus Alkohol ebenso wie die β-Säure in sternförmig gruppirten Nädelchen.

Um etwaige Unterschiede in der Krystallform der beiden Säuren festzustellen, habe ich Herrn Prof. Dr. Treadwell ersucht, die beiden Isomeren unter dem Polarisationsmikroskope zu vergleichen. Nach seiner Angabe scheinen beide Substanzen monoklin zu sein, beide zeigen genau den gleichen Habitus und gleiche schiefe Auslöschung, nämlich 23—26°. Herrn Prof. Dr. Treadwell sage ich an dieser Stelle für seine Bemühung meinen aufrichtigsten Dank.

Wie aus allen den Beobachtungen hervorgeht, scheint sich zwischen den physikalischen Eigenschaften der Bibrom-β-thiophensäure und Bibrom-α-Thiophensäure kein Unterschied nachweisen zu lassen.

Was das Verhalten der Lösung des Ammonsalzes der α-Säure gegenüber Metallsalzen anbelangt, so ist dasselbe, wie ich Gelegenheit hatte zu constatiren, genau das gleiche wie das der β-Säure.

Ich habe des Weiteren die Baryum- und Silbersalze der beiden Säuren dargestellt, um ihre Eigenschaften zu vergleichen. Auch hier zeigten die analogen Verbindungen der beiden Reihen die grösste Ähnlichkeit.

Bibrom-β-thiophensaures Baryum
$(C_4 HBr_2 S.COO)_2 Ba + 3\,1/2\, H_2 O.$

Die Darstellung dieses Salzes geschah in folgender Weise: Eine gewogene Menge Bibrom-β-thiophensäure wurde in kochendem Wasser suspendirt und mit weniger als der theoretischen Menge Barythydrats neutralisirt. Etwas ungelöste Säure wurde mittelst Äther entfernt und die Lösung concentrirt. Das Baryumsalz krystallisirt aus derselben in schönen, weissen Nädelchen.

Die Analyse, die mit einer durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigten Substanz vorgenommen wurde, ergab, dass das Salz nach der Formel

$$(C_4 HBr_2 S.COO)_2 Ba + 3\,1/2\, H_2 O$$

zusammengesetzt ist.

0,1819 *gr* gaben beim Trocknen bei 125—130° 0,0153 *gr* Wasser ab.

Gefunden.	Berechnet für $3\,1/2$ Moleküle $H_2 O$
$H_2 O$ 8.41	8.18 pr. Ct.

0,1666 *gr* wasserfreies Salz lieferten 0,0555 *gr* Baryumsulfat entsprechend 0,03263 *gr* Baryum.

Gefunden.	Berechnet für $Ba(C_4 HBr_2 SCOO)_2$
Ba 19.587	19.377 pr. Ct.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, leicht löslich in heissem.

Baryumsalz der Bibrom-α-Thiophensäure,
$(C_4 HBr_2 S.COO)_2 Ba + 3\,1/2\, H_2 O.$

Dieses wurde auf gleiche Weise aus Bibrom-α-thiophensäure gewonnen. Es krystallisirt in Nädelchen, welche denen des β-Baryumsalzes täuschend ähnlich sehen. Die Zusammensetzung entspricht ebenfalls der Formel

$$(C_4 HBr_2 S.COO)_2 Ba + 3\,1/2\, H_2 O.$$

0,1051 *gr* gaben bei 125—130° getrocknet 0,0087 *gr* Wasser ab.

Gefunden.	Berechnet für $3\,1/2$ Moleküle H_2O
H_2O 8.28	8.18 pr. Ct.

0,0964 *gr* des wasserfreien Salzes gaben 0,0318 *gr* Baryumsulfat entsprechend 0,01869 *gr* Baryum.

Gefunden.	Berechnet.
Ba 19.39	19.37 pr. Ct.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben, wie bei der oben beschriebenen Verbindung.

Silbersalz der Bibrom-β-thiophensäure,
$C_4 HBr_2 S.COOAg.$

Dieses wird beim Vermischen der Lösungen von Bibrom-β-thiophensaurem Ammon und von Silbernitrat als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, der nach einiger Zeit feinkörnig krystallinisch wird.

Mit Wasser gekocht zersetzt sich das Salz unter allmähliger Silberabscheidung. Auf 115° erhitzt, verliert es nicht an Gewicht. Die Analyse ergab, dass der Körper die Zusammensetzung

$C_4HBr_2S.COOAg$

besitzt.

0,10445 *gr* lieferten 0,05025 *gr* Bromsilber, entsprechend 0,02886 *gr* Silber.

Gefunden.	Berechnet.
Ag 27.64	27.48 pr. Ct.

Silbersalz der Bibrom-α-thiophensäure,
$C_4HBr_2S.COOAg$.

In analoger Weise dargestellt, erweist sich dieses in seinen Eigenschaften vollständig übereinstimmend mit bibrom-β-thiophensaurem Silber.

0,1178 *gr* gaben 0,0558 *gr* Bromsilber, entsprechend 0,03205 *gr* Silber.

Gefunden.	Berechnet.
Ag 27.21	27.48 pr. Ct.

Von der Bibrom-β-thiophensäure habe ich auch noch das **Kaliumsalz** dargestellt und analysirt. Es wird ähnlich wie das Baryumsalz durch Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat erhalten. Es scheidet sich aus sehr concentrirten Lösungen als undeutlich krystallinische, weisse Masse ab. Bei 130° getrocknet erleidet es keinen Gewichtsverlust. Es ist nach der Formel $C_4HBr_2S.COOK$ zusammengesetzt.

0,1094 *gr* Substanz lieferten 0,03 *gr* Kaliumsulfat, entsprechend 0,01346 *gr* Kalium.

Gefunden.	Berechnet.
K 12.31	12.06 pr. Ct.

Schon in kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich. Von weiteren Verbindungen der aus α- und β-Thio-

phensäure erhaltenen Bibromkörper habe ich noch die Chloride sowie die schon erwähnten Amide und Methylester dargestellt.

Chlorid der Bibrom-β-thiophensäure.

Dieses bereitete ich durch Erhitzen einer Mischung von Phosphorpentachlorid mit nahezu der äquivalenten Menge Bibrom-β-thiophensäure. Das Reaktionsprodukt wurde der Fraktionirung unterworfen. Zwischen 250^0 und 270^0 gieng ein helles Öl über, das beim Stehen zu seideglänzenden Nadeln erstarrte. Diese schmolzen bei 35.5^0.

Das Chlorid der Bibrom-α-thiophensäure, auf gleiche Weise bereitet, erstarrte bei einer Darstellung ebenfalls zu seideglänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 39.5^0 zeigten. Bei einer späteren Darstellung konnte ich aber das α-Chlorid trotz tagelangem Stehenlassen über Schwefelsäure, nicht mehr zum Erstarren bringen.

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens bin ich nicht im Stande anzugeben.

Amid der Bibrom-β-thiophensäure, $C_4HBr_2S.CO.NH_2$.

Die Darstellung des Amids gelingt leicht, wenn man das Chlorid mit Ammoncarbonat zusammenreibt und das Gemenge einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Reaktionsmasse in vielem kochendem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Amid in

ganz feinen, weissen, verfilzten Nädelchen aus. Noch mal aus vielem heissem Wasser umkrystallisirt, besitzen sie den Schmelzpunkt 165,5°.

0,2036 *gr* Substanz gaben 8.6 *ccm* feuchten Stickstoffs bei 11° und 717 *mm* Druck, entsprechend 0,009652 *gr* Stickstoff.

Gefunden.	Berechnet für $C_4HBr_2S.CONH_2$.
N 4.74	4.91 pr. Ct.

Das Amid ist ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Amid der Bibrom-α-thiophensäure,
$C_4HBr_2S.CONH_2$.

Auf gleiche Weise, wie die β-Verbindung hergestellt, erwies sich das α-Amid noch nicht vollständig rein, da es keinen konstanten Schmelzpunkt besass. Zur weiteren Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und zur alkoholischen Lösung so lange Wasser zugesetzt, bis die Ausscheidung eines Niederschlags begann. Dieser wurde abfiltrirt und nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Körper besass nun den scharfen Schmelzpunkt 167°. Die Analyse bewies das Vorliegen des reinen Amids $C_4HBr_2S.CONH_2$.

0,12475 *gr* Substanz gaben 5.6 *ccm* feuchten Stickstoff bei 15° und 716 *mm* Druck entsprechend 0,0061702 *gr* Stickstoff.

0,06 *gr* lieferten 0,0789 *gr* Bromsilber, entsprechend 0,003357 *gr* Brom.

Gefunden.	Berechnet.
N 4.94	4.91 pr. Ct.
Br 55.95	56.14 „ „

Die Verbindung glich im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen vollständig dem β-Amid. — Es erübrigt noch anzufügen, dass das Amid der Bibrom-β-thiophensäure seinen Schmelzpunkt durchaus nicht ändert, wenn dasselbe auf obige Weise wie das Bibrom-α-thiophensäureamid aus alkoholischer Lösung mittelst Wasser gefällt wird. Es entstehen also bei Herstellung des Bibrom-β-thiophensäureamids fast keine Nebenprodukte, während solche bei Herstellung des Bibrom-α-thiophensäureamids in einer die Reindarstellung desselben erschwerenden Menge auftreten.

Ich habe das α-Amid in die entsprechende Säure zurückzuverwandeln gesucht und zu diesem Zweck dasselbe längere Zeit mit Natronlauge bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fiel ein weisser Niederschlag aus, der zur Reinigung in Ammoncarbonat gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit Thierkohle gekocht und dann angesäuert. Der in Wasser sehr schwer lösliche Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt 221°. Es wird also aus dem Amid, das aus einer Säure vom Schmelzpunkt 211—212° bereitet war, eine Säure vom Schmelzpunkt 221° regenerirt.

Methylester der Bibrom-β-thiophensäure,
$C_4HBr_2S.COOCH_3$.

Erwärmt man das Silbersalz der Bibrom-β-thiophensäure mit mit Äther verdünntem Jodmethyl am Rückflusskühler, so erfolgt leicht die Bildung des Methylesters. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von etwa entstandener Bibromthiophensäure mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann eingedunstet und der aus platten Nädelchen bestehende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt bildet der Ester concentrisch angeordnete, schön weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 80°. Dieselben besitzen einen angenehmen, ätherischen Geruch.

Die Analyse stimmte auf die Formel

$C_4HBr_2S.COOCH_3$.

0,1085 *gr* Substanz lieferten 0,13575 *gr* Bromsilber, entsprechend 0,05776 *gr* Brom.

Gefunden.	Berechnet.
Br 53.24	53.33 pr. Ct.

Methylester der Bibrom-α-thiophensäure,
$C_4HBr_2S.COOCH_3$.

In analoger Weise aus Bibrom-α-thiophensaurem Silber bereitet, wird derselbe in Nädelchen, die den oben beschriebenen vollständig gleichen, erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 80.5° gefunden. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,10775 *gr* Substanz ergaben 0,1356 *gr* Bromsilber entsprechend 0,05770 *gr* Brom.

Gefunden.	Berechnet.
Br 53·55	53·33 pr. Ct.

Verseifung der beiden Methylester.

Da die Schmelzpunkte der beiden Methylester beinahe zusammenfallen, war es von Interesse, die ihnen zu Grunde liegenden Säuren zu regeneriren und zu sehen, ob diese ebenfalls gleiche Schmelzpunkte besitzen, oder ob bei ihnen die Schmelzpunktdifferenz der beiden als Ausgangsmaterial dienenden Bibromthiophensäuren sich wieder vorfindet.

Im letzteren Falle hätte der β-Methylester eine Säure vom Schmelzpunkt 220—222°, der α-Methylester eine Säure vom Schmelzpunkt 212—213° ergeben müssen. Der Versuch wurde in der Weise vorgenommen, dass die beiden Ester mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 200° erhitzt wurden. Der alkalisch gemachte Röhreninhalt wurde zur Entfernung von unangegriffenem Ester ausgeäthert, dann angesäuert und nochmals mit Äther ausgezogen. Den Rückstand der ätherischen Lösung reinigte ich in der Weise, wie oben bei der Regenerirung der Bibromthiophensäure aus ihrem Amid angegeben wurde. Ich erhielt aus dem β-Methylester, wie dies nicht anders zu erwarten war, eine Säure vom Schmelzpunkt der Bibrom-β-thiophensäure, nämlich 221°. Dagegen ergab auch der α-Methylester eine Säure von nahezu dem gleichen Schmelzpunkt, 220°, wie schon im Anfange dieser Abhandlung angegeben wurde.

Es sprechen also für die Identität der beiden Bibromthiophensäuren folgende Beobachtungen:

1) Die krystallographische Untersuchung der beiden Bibromthiophensäuren lässt keinen Unterschied erkennen.
2) Die Schmelzpunkte der aus den Methylestern und den Amiden regenerirten Säuren sind gleich.
3) Die Schmelzpunkte der beiden Methylester und der beiden Amide sind nahezu gleich.
4) Beide Barytsalze zeigen den gleichen Krystallwassergehalt.

Im Anschlusse an das vorstehende Ergebniss hat V. Meyer[1]) durch Gattermann feststellen lassen, dass die α- und β-Thiophensäure unveränderliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte besitzen, dass dagegen alle bis jetzt untersuchten Derivate der Säuren wie die Bromsubstitutionsprodukte, so auch die durch trockene Destillation der reinen Kalksalze erhaltenen Ketone, ferner die Produkte der Nitrirung der beiden Säuren keine Verschiedenheit erkennen lassen.

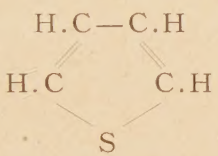
In dem soeben erschienenen 17. Hefte der deutschen chemischen Gesellschaft (XVIII, 3005) bestätigen L. Gattermann, A. Kaiser und V. Meyer, gestützt auf obige und andere experimentell erwiesene Thatsachen, meine im Anfange dieses Abschnittes ausgesprochene Ansicht vollkommen, dass es nur zwei chemisch verschiedene Thiophensäuren gibt.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft XVIII, 2315.

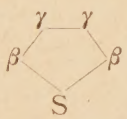
Das Ergebniss ihrer Versuche ist folgendes: Es gibt nur zwei chemisch verschiedene Thiophensäuren, die β-Säure vom Schmelzpunkte 126,5° und die γ-Säure vom Schmelzpunkte 136°.

Die α-Säure vom konstanten Schmelzpunkt 118° ist mit der β-Säure chemisch identisch, denn sie liefert dieselben Derivate, sie ist jedoch physikalisch verschieden von der β-Säure. Die α-Säure ist der Benzoësäure am ähnlichsten.

Es liegt daher nach ihrer Ansicht kein Grund vor, die ursprüngliche Formel des Thiophens:



zu verlassen; als massgebend bei Stellungsfragen stellen dieselben nachstehendes Schema auf:



sie belassen der α-Thiophensäure überhaupt der dritten Serie der Monoderivate die als chemisch selbstständige Serie verschwunden ist, die Bezeichnung α.

Zusammenfassung.

Folgende Verbindungen wurden in vorstehender Abhandlung beschrieben:

I. Tribromaethylthiophen $C_4Br_3S.C_2H_5$.

Bibromaethylthiophen $C_4HBr_2S.C_2H_5$.

Bichloraethylthiophen $C_4HCl_2S.C_2H_5$.

Monojodaethylthiophen $C_4H_2JS.C_2H_5$.

Binitroaethylthiophen $C_4H(NO_2)_2S.C_2H_5$.

II. Eine neue Bildung der Thiophenbicarbonsäure $C_4H_2S.(COOH)_2$.

(Anhang.)

Eine neue Bildung der Terephtalsäure.

III. Bibrom-β-thiophensäure $C_4HBr_2S.COOH$.

Bibrom-β-thiophensaures Silber } $C_4HBr_2S.COOAg$.
Bibrom-α-thiophensaures Silber }

Bibrom-β-thiophensaures Kalium $C_4HBr_2S.COOK$.

Bibrom-β-thiophensaures Baryum } $C_4HBr_2S.COO$
Bibrom-α-thiophensaures Baryum } $C_4HBr_2S.COO$ > $Ba + 3\,1/2$ aq.

Bibrom-β-thio-phensäurechlorid } $C_4HBr_2S.COCl$.
Bibrom-α-thiophensäurechlorid }

Bibrom-β-thiophensäureamid } $C_4HBr_2S.CONH_2$.
Bibrom-α-thiophensäureamid }

Bibrom-β-thiophensäuremethylester } $C_4HBr_2S.COOCH_3$.
Bibrom-α-thiophensäuremethylester }